

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЭЛЕКТРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ $\text{Pr}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16+\delta}$ ¹

© 2020 г. Н. В. Лысков^{a,*}, А. И. Котова^b, С. Я. Истомина^b, Г. Н. Мазо^b, Е. В. Антипов^b

^aЦентр компетенций НТИ при ИПХФ РАН

просп. академика Семенова, 1, Черноголовка, Московская обл., 142432 Россия

^bМосковский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Химический факультет
ГСП-1, Ленинские горы, 1, стр. 3, Москва, 119992 Россия

*e-mail: lyskov@icp.ac.ru

Поступила в редакцию 10.09.2018 г.

После доработки 14.02.2019 г.

Принята к публикации 13.06.2019 г.

Исследована электрохимическая активность электродного материала на основе $\text{Pr}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16+\delta}$ (РМО), нанесенного на поверхность твердого электролита $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{1.95}$ (GDC), в интервале температур 873–1173 К в окислительных (на воздухе) и восстановительных (Ag/H_2) условиях. Показано, что величины поляризационного сопротивления (R_{η}) при 1073 К на воздухе и в восстановительной атмосфере составили 8.8 и 4.8 Ом см² соответственно. С целью определения возможности повышения электрохимической активности РМО в реакции восстановления кислорода изучены электрохимические свойства композитных электродов РМО–хGDC и РМО–х Pr_6O_{11} на воздухе. Показано, что наиболее перспективными с точки зрения достижения высокой электрохимической производительности являются композиты РМО–х Pr_6O_{11} . При переходе от однофазного РМО к композиту РМО–х Pr_6O_{11} наблюдается значимое снижение величины R_{η} (в случае $x = 50$ мас. % Pr_6O_{11} – на порядок величины до 0.6 Ом см² при 1073К на воздухе). На основании полученных данных РМО можно рассматривать в качестве основы для создания электродного материала симметричных твердооксидных топливных элементов.

Ключевые слова: молибдат празеодима, композитный электрод, электрохимическая активность, симметричный твердооксидный топливный элемент

DOI: 10.31857/S0424857020020103

ВВЕДЕНИЕ

Сложные оксиды со структурой перовскита с общей формулой $\text{ABO}_{3-\delta}$, где А – редкоземельный и/или щелочноземельный катион, а В – один или несколько катионов *d*-металлов, находят применение в качестве электродных материалов твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ) [1, 2]. Этот факт не вызывает удивления, поскольку оксиды со структурой перовскита обладают высокой термодинамической устойчивостью в рабочих условиях ТОТЭ, имеют высокую электропроводность, а также могут обладать достаточно высокой кислород-ионной проводимостью, которая снижает активационные поляризационные потери на электродах. Кроме того, ряд перовскитов имеет величины коэффициентов термического расширения (КТР), близкие к КТР

стандартных электролитов ТОТЭ на основе оксидов со структурой флюорита ($\text{Zr}_{0.84}\text{Y}_{0.16}\text{O}_{1.92}$ (YSZ), $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{1.95}$ (GDC)). Основным недостатком перовскитов как электродных материалов ТОТЭ является присутствие в их составе крупных, а значит, основных А-катионов, в частности катионов щелочноземельных металлов, в то время как материалы электролитов – это кислотные оксиды. В результате на границе электрод/электролит возможно образование дополнительных непроводящих электрический ток фаз. Поэтому проблема поиска новых электродных материалов ТОТЭ на основе оксидов, кристаллизующихся в отличных от перовскита структурных типах, представляется весьма актуальной. В литературе присутствуют весьма ограниченные сведения о таких электродных материалах. В частности, это относится и к электродным материалам симметричного ТОТЭ (СТОТЭ), в котором материалы катода и анода имеют одинаковый химический состав. В этом случае круг потенциальных кандидатов еще более

¹ Публикуется по материалам V Всероссийской конференции с международным участием “Топливные элементы и энергоустановки на их основе”, Суздаль, 2018.

ограничен, так как электродный материал СТОТЭ должен одновременно обладать устойчивостью как в атмосфере катодных, так и анодных газов, а также иметь высокую электропроводность в этих условиях [3, 4]. В качестве достаточно редкого примера электродного материала СТОТЭ на основе оксидов с неперовскитоподобной структурой можно привести соединение $\text{Fe}_{0.5}\text{Mg}_{0.25}\text{Ti}_{0.25}\text{Nb}_{0.9}\text{Mo}_{0.1}\text{O}_{4-\delta}$ (FMTNM), кристаллизующееся в структуре $\alpha\text{-PbO}_2$ [5].

Альтернативными электродными материалами СТОТЭ могут служить оксиды $\text{R}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16+\delta}$ ($\text{R} = \text{La}-\text{Tb}$, $\delta = 0-0.5$) [6], кристаллизующиеся в структуре, производной от структуры флюорита (пр. гр. $Pn\bar{3}n$, $a \approx 2 \times a_{\text{флюорит}} \approx 11 \text{ \AA}$). Действительно, такие соединения имеют флюоритоподобную структуру и, следовательно, могут обладать значимой кислород-ионной проводимостью. Они также содержат в своем составе катионы молибдена, которые в восстановительной атмосфере могут существенно повышать электронную проводимость материала вследствие частичного восстановления при уменьшении кислородного содержания. Было показано, что фазы $\text{R}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16+\delta}$ являются смешанными проводниками и обладают кислород-ионной проводимостью, которая в области высоких парциальных давлений кислорода немного превышает электронную, достигая 10^{-2} См/см при 973–1173 К [6–8]. Также они имеют КТР, близкие к КТР стандартных электролитов ТОТЭ GDC и YSZ [7]. Проведенное нами исследование высокотемпературной электропроводности $\text{Pr}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16+\delta}$ (РМО) в восстановительной атмосфере [9] выявило существенный рост электропроводности, достигающей 1.2 См/см при 1173 К, а также продемонстрировало высокую химическую устойчивость оксида по отношению к Pr_6O_{11} , а также YSZ и GDC – стандартным электролитам ТОТЭ. Однако какие-либо сведения об электрохимических свойствах электродных материалов на основе РМО для СТОТЭ в литературе отсутствуют.

Целью настоящей работы являлось изучение перспективности использования РМО в качестве электродного материала СТОТЭ. Для этого было проведено исследование электрохимического поведения пористого электрода на основе РМО, нанесенного на поверхность твердого электролита GDC, при различных температурах и парциальных давлениях кислорода.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез порошка $\text{Pr}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16+\delta}$ (РМО) был осуществлен твердофазным методом на воздухе. В качестве исходных веществ использовали оксиды Pr_6O_{11} (99.99%) и MoO_3 (99.99%), взятые в стехиометрических соотношениях. Оксид празеодима

предварительно прокачивали на воздухе при температуре 623 К для удаления сорбированных на поверхности примесей диоксида углерода и воды. Смесь исходных веществ с добавкой *n*-гептана гомогенизировали в планетарной мельнице (Fritsch Pulverisette 6, Германия) в течение 30 мин (скорость вращения 600 об/мин). Далее полученный порошок сушили на воздухе до полного удаления *n*-гептана, прессовали в таблетки и подвергали ступенчатому нагреву на воздухе: при температуре 873 К в течение 30 ч, затем при 1273 К в течение 58 ч. Фазовый состав контролировали методом рентгенофазового анализа (РФА) на дифрактометре Huber G670 (излучение $\text{CuK}_{\alpha 1}$, Huber Diffraktionstechnik GmbH & Co. KG, Германия).

Смеси РМО–*x*GDC и РМО–*x* Pr_6O_{11} (*x* соответствует содержанию GDC или Pr_6O_{11} в композите и изменяется от 20 до 50 мас. %) готовили путем тщательного перетирания соответствующих количеств порошков в планетарной мельнице в течение 30 мин под слоем *n*-гептана. В качестве твердоэлектролитной добавки был использован порошок коммерческого реактива GDC (Aldrich®), размер частиц порошка 0.1–0.5 мкм).

Исследование высокотемпературного термического расширения композитных материалов проводили на керамических образцах цилиндрической формы (6–8 мм диаметром и длиной 4.8–5.2 мм) при помощи дилатометра Netzsch DIL 402C (Германия) на воздухе и в восстановительной атмосфере Ar/H_2 (8% H_2) в температурном интервале 298–1273 К; скорость нагрева составляла 10 К/мин.

Для исследования электрохимических характеристик границы электрод/электролит были приготовлены симметричные ячейки типа “электрод/электролит/электрод”. В качестве твердого электролита были использованы таблетки GDC, приготовленные спеканием коммерческих порошков $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{1.95}$ (Aldrich®) при 1673 К в течение 4 ч на воздухе. Плотность полученных таблеток GDC составила ~95% от рентгенографической. Для нанесения электродных слоев были приготовлены пасты, состоящие из порошка композитного материала и органического связующего (Heraeus V006) в соотношении 1 : 1 по массе. Нанесение электродных паст на противоположные поверхности таблеток твердых электролитов для формирования рабочего и противоэлектрода осуществляли методом трафаретной печати с использованием тканевых сеток VS-Monoprint PES NT PW 77/55 (Verseidag-Techfab GmbH). После этого образцы сушили при 423 К в течение 1 ч и отжигали при температуре 1173 К в течение 4 ч на воздухе. Площадь поверхности единичного электрода составляла ~0.16 см².

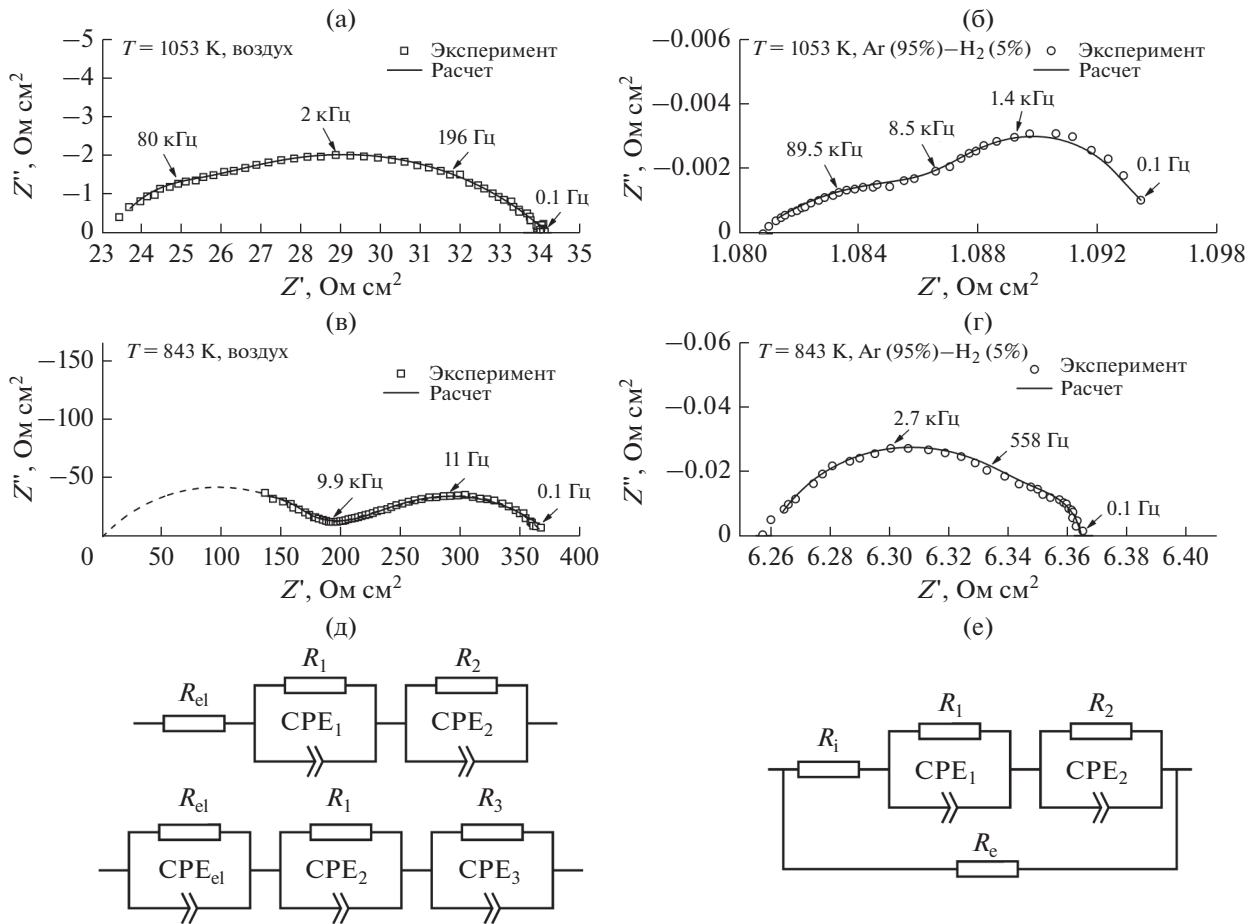


Рис. 1. Спектры электродного импеданса границы РМО/GDC: при 1053 К на воздухе (а) и в восстановительной атмосфере (б); при 843 К на воздухе (в) и в восстановительной атмосфере (г). Эквивалентные электрические схемы, использованные для аппроксимации импедансных спектров на воздухе (д) и в восстановительной атмосфере (е).

Измерение поляризационного сопротивления электрода (R_{η}) осуществляли методом импедансной спектроскопии по трехэлектродной схеме подключения с использованием импедансметра Р-5Х (Electrochemical Instruments, Россия) в диапазоне частот от 0.1 до 5×10^5 Гц с амплитудой сигнала 10 мВ в интервале температур 773–1173 К на воздухе и в восстановительной атмосфере Ar/H_2 (5% H_2). Противозлектрод и рабочий электрод, нанесенные методом трафаретной печати на поверхность таблетки твердого электролита, были идентичными. В качестве электрода сравнения был использован Pt-электрод, для создания которого на боковую поверхность таблетки твердого электролита наносили Pt-пасту. Токоподводами служила платиновая проволока, в качестве токосъемных контактов выступали платиновые сетки, плотно прижатые к противозлектроду и рабочему электроду. Температуру образца измеряли с помощью Pt–Pt/Rh термопары, расположенной вблизи образца. Обработку импедансных

спектров проводили с помощью программы ZView 2 (v.3.1, Scribner Associates, Inc.).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На первом этапе работы была проведена оценка электрохимической активности РМО в качестве электродного материала СТ0ТЭ. Для этого методом импедансной спектроскопии исследовали электрохимическое поведение симметричных ячеек РМО/GDC/РМО на воздухе и в восстановительной атмосфере (Ar (95%)– H_2 (5%)). На рис. 1а–1г приведены типичные импедансные спектры электрода РМО, нанесенного на поверхность твердого электролита GDC, в области повышенных (выше 973 К) и умеренных температур (845–973 К) на воздухе и в атмосфере Ar/H_2 соответственно.

Импедансный отклик в области повышенных температур на воздухе (рис. 1а) представляет собой совокупность двух дуг окружности. Это свидетельствует о том, что электродный процесс

включает, по крайней мере, две четко различимые стадии, определяющие скорость электродной реакции. Для описания полученных спектров была использована эквивалентная электрическая схема (ЭЭС), состоящая из резистора (R_{el}), отвечающего сопротивлению твердого электролита, и двух последовательных цепочек параллельно соединенных резистора и элемента постоянного сдвига фаз (R_1-CPE_1 , R_2-CPE_2) (рис. 1д, сверху). Величину общего поляризационного сопротивления (R_{η}) электрода рассчитывали как сумму величин сопротивлений R_1 и R_2 , соответствующих высокочастотной и низкочастотной дугам окружности, с учетом нормировки на площадь электрода. При переходе в область умеренных температур на воздухе форма спектра незначительно изменяется (рис. 1в). В области высоких частот проявляется дуга окружности, отвечающая вкладу импеданса твердого электролита. В связи с этим для описания спектров при умеренных температурах была использована модифицированная ЭЭС (рис. 1д, снизу). Расчетная величина R_{η} электрода в этом случае также представляла собой сумму величин сопротивлений R_1 и R_2 , полученных из аппроксимации средне- и низкочастотных областей импедансного отклика.

На рис. 1б и 1г приведены типичные импедансные спектры электрода РМО в восстановительной атмосфере в области повышенных и умеренных температур, соответственно. Следует отметить, что при переходе из области повышенных температур в область умеренных наблюдается изменение соотношения между высоко- и низкочастотным вкладом в электродный импеданс. При этом с понижением температуры наблюдается увеличение доли высокочастотного вклада в общий электродный импеданс исследуемой системы. При изменении состава атмосферы и переходе от окислительной среды к восстановительной наблюдается резкое смещение импедансных спектров в область малых значений импеданса. При этом происходит значительное снижение величины омического сопротивления, вызванное появлением электронной составляющей проводимости GDC в восстановительных условиях [10]. Это эквивалентно появлению параллельной резистивной ветки (R_e) на ЭЭС, которая описывает электронную проводимость в исследуемой электрохимической системе. С учетом этого расчет величины R_{η} в восстановительной атмосфере был проведен с помощью ЭСС (рис. 1е), исходя из условия, что ионная проводимость GDC от pO_2 не зависит, и величина сопротивления, соответствующая вкладу ионной проводимости GDC (R_i) в общее сопротивление, определяется, преимущественно, исходя из R_{el} на воздухе (окислительные условия). При этом величина сопротивления, обусловленная электронной проводимостью

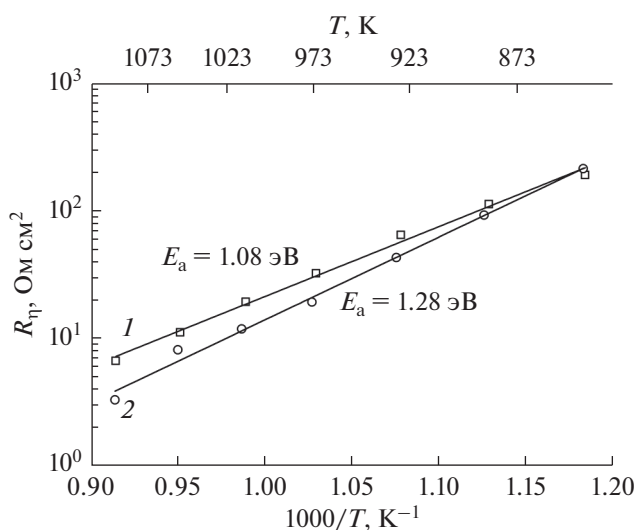


Рис. 2. Температурная зависимость общего поляризационного сопротивления (R_{η}) для электродов на основе однофазного РМО: (1) на воздухе; (2) в восстановительной атмосфере.

(R_e), была рассчитана с помощью следующего уравнения

$$R_e = \frac{R_i R_{HF}(Ag-H_2)}{R_i - R_{HF}(Ag-H_2)}, \quad (1)$$

где $R_{HF}(Ag-H_2)$ – величина сопротивления, определяемая при аппроксимации импедансного спектра в восстановительной атмосфере в высокочастотном пределе. При рассмотрении данной модели расчета поляризационного сопротивления в восстановительных условиях, где ионная составляющая проводимости на порядок меньше электронной, может наблюдаться повышение систематической погрешности определения расчетных параметров ЭЭС.

На рис. 2 приведены температурные зависимости величины поляризационного сопротивления электрода РМО на воздухе и в восстановительной атмосфере (Ar (95%)–H₂ (5%)). Полученные зависимости демонстрируют термоактивное поведение во всем исследованном интервале температур. В случае воздушной атмосферы для реакции восстановления кислорода величина кажущейся энергии активации (E_a) составляет 1.08 эВ, а величина R_{η} – 8.8 Ом см² при 1073 К. При переходе от окислительной атмосферы к восстановительной среде наблюдается повышение электрохимической активности электрода РМО. Величина поляризационного сопротивления электрода для реакции окисления водорода в случае восстановительной атмосферы в области повышенных температур (выше 973 К) снижается в 1.5–2 раза по сравнению с величиной R_{η} в реакции восста-

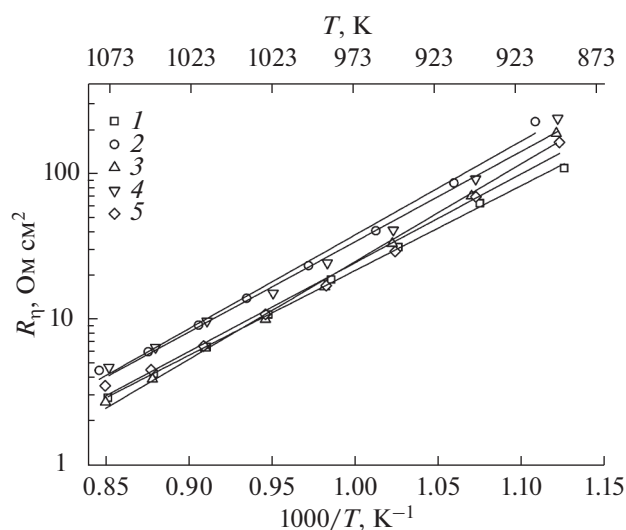


Рис. 3. Температурная зависимость общего поляризационного сопротивления (R_{η}) для электродов на основе однофазного РМО (1) и композитов РМО– x GDC (x = мас. %) на воздухе: x = 20 (2), x = 30 (3), x = 40 (4), x = 50 (5).

новления кислорода в окислительных условиях и составляет 4.8 Ом см² при 1073 К. Следует отметить, что при понижении температуры разница между величинами R_{η} на воздухе и в восстановительной атмосфере нивелируется и при температуре 843 К они становятся сравнимы. При этом величина E_a в восстановительной атмосфере незначительно повышается до 1.28 эВ. Таким образом, исследование электрохимической активности показало, что РМО может рассматриваться в качестве основы для создания электродного материала при его использовании в СТОТЭ. Однако электрохимическая активность РМО недостаточна для создания эффективного СТОТЭ. В связи с этим нами была предпринята попытка улучшения электрохимической производительности электрода РМО в реакции восстановления кислорода. Для этого было проведено изучение элект-

Таблица 1. Кажущиеся энергии активации (E_a), рассчитанные в интервале температур 600–900°С, обратных величин удельного поляризационного сопротивления ($1/R_{\eta}$) и величины R_{η} при 1073 К электродных материалов на основе РМО– x GDC на воздухе

Состав электрода, x , мас. % GDC	E_a , эВ (± 0.03 эВ)	R_{η} , Ом см ²
0	1.08	8.8
20	1.28	13.5
30	1.33	8.4
40	1.23	12.4
50	1.21	9.1

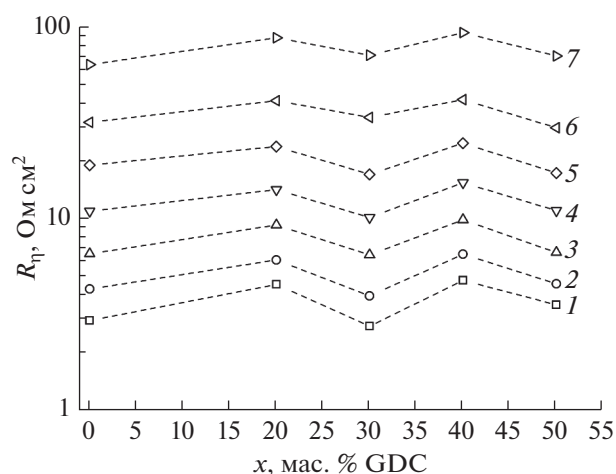


Рис. 4. Зависимость общего поляризационного сопротивления (R_{η}) композитных электродов РМО– x GDC от содержания GDC при различных температурах на воздухе, К: (1) 1173; (2) 1133; (3) 1093; (4) 1053; (5) 1018; (6) 973; (7) 933.

трохимических свойств композитной системы РМО–GDC.

Известно, что создание композитных электродов представляет собой один из эффективных методов улучшения производительности работы электрода за счет увеличения протяженности зоны, на которой происходят электрохимические процессы [11–13]. В качестве кислородпроводящей фазы для создания композитного электрода нами был выбран твердый электролит GDC, что обусловлено его высокой ионной проводимостью и отсутствием химического взаимодействия с РМО до 1273 К, что было показано ранее [9].

На рис. 3 представлены температурные зависимости общего поляризационного сопротивления композитных электродов РМО– x GDC на воздухе. Зависимости имеют термоактивационный характер во всем исследованном интервале температур. В табл. 1 приведены величины кажущейся энергии активации (E_a), рассчитанные из аррениусовской зависимости величины, обратной R_{η} , при 873–1173 К на воздухе. Полученные величины E_a составляют 1.20–1.30 эВ. Локальный максимум величины активационного барьера (E_a = 1.33 эВ) наблюдается для композитного электрода, содержащего 30 мас. % GDC. Анализируя зависимость величины общего поляризационного сопротивления от состава композитного электрода при различных температурах (рис. 4), можно отметить немонотонное изменение величины R_{η} в зависимости от состава композитного электрода. При этом, как для чистого РМО, так и в случае составов, содержащих 30 и 50 мас. % GDC, достигаются сопоставимые величины локальных минимумов R_{η} (табл. 1). Таким

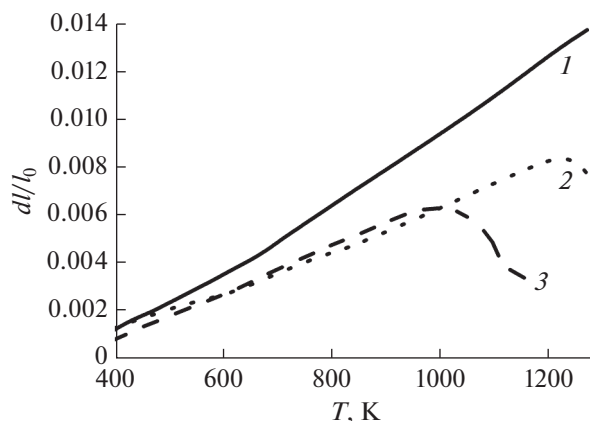


Рис. 5. Дилатометрические кривые композита РМО– $x\text{Pr}_6\text{O}_{11}$ ($x = 50$ мас. % Pr_6O_{11}) на воздухе (1), в атмосфере Ag/H_2 (8%) (2), а также образца РМО в атмосфере Ag/H_2 (8%) (3).

образом, качественного улучшения электрохимической активности границы электрод/электролит на воздухе в случае композитов РМО– $x\text{GDC}$ достичь не удается.

Другим способом повышения электрохимической активности РМО в реакции восстановления кислорода может быть использование композитных электродов РМО– $x\text{Pr}_6\text{O}_{11}$. Выбор оксида празеодима Pr_6O_{11} в качестве электроактивной добавки [14–16] обусловлен возможностью его использования в качестве катализатора окислительно-восстановительных реакций благодаря наличию перехода между различными степенями окисления празеодима $\text{Pr}^{3+} \rightarrow \text{Pr}^{4+}$. И хотя оксид обладает высоким значением КТР (18.9 ppm K^{-1} [17]), это не исключает возможности его применения в качестве электроактивного компонента композитного электрода.

Исследование высокотемпературного термического расширения композита РМО– $x\text{Pr}_6\text{O}_{11}$ ($x = 50$ мас. % Pr_6O_{11}) на воздухе (рис. 5) показало возрастание КТР до 14.8 ppm K^{-1} по сравнению с РМО, демонстрирующим КТР 12.4 ppm K^{-1} [9]. Следует отметить, что эта величина является приемлемой при использовании данного материала с электролитом на основе GDC. В восстановительной атмосфере Ag/H_2 (8%) композит показывает КТР 8.8 ppm K^{-1} в температурном интервале 450–1273 К. При этом на дилатометрической кривой присутствует высокотемпературный участок (1200–1273 К), на котором наблюдается сжатие образца (рис. 5). Для сравнения на рис. 5 приведена дилатометрическая кривая РМО, снятая в атмосфере Ag/H_2 (8%). Следует отметить, что для композита линейный участок кривой сохраняет-

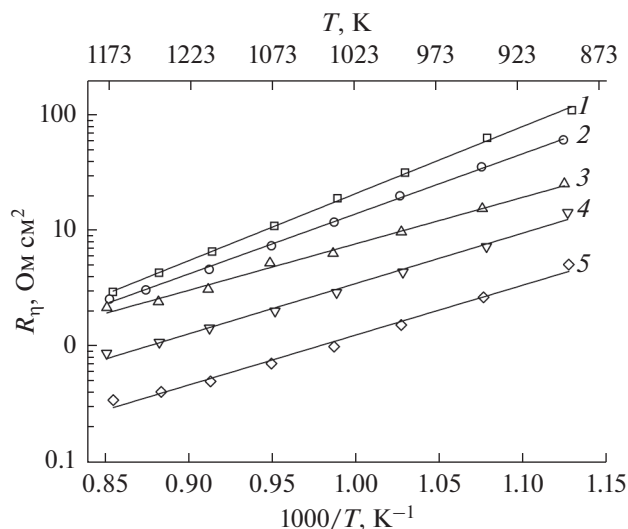


Рис. 6. Температурная зависимость общего поляризационного сопротивления (R_p) для электродов на основе однофазного РМО (1) и композитов РМО– $x\text{Pr}_6\text{O}_{11}$ ($x = \text{мас. \%}$) на воздухе: $x = 20$ (2), $x = 30$ (3), $x = 40$ (4), $x = 50$ (5).

ся вплоть до 1200 К, тогда как для РМО лишь до 1000 К [9].

На рис. 6 представлены температурные зависимости общего поляризационного сопротивления композитных электродов РМО– $x\text{Pr}_6\text{O}_{11}$ на воздухе. Зависимости также демонстрируют термоактивационное поведение во всем исследованном интервале температур. В табл. 2 приведены величины кажущейся энергии активации, рассчитанные из аррениусовской зависимости величины, обратной общему поляризационному сопротивлению в температурном интервале 873–1173 К на воздухе. Следует отметить, что введение Pr_6O_{11} в состав электродного материала способствует снижению величины E_a от ~ 1.20 до ~ 0.90 – 1.00 эВ, что может быть связано с облегчением кислород-ионного транспорта через границу электрод/электролит. Рассматривая концентрацион-

Таблица 2. Кажущиеся энергии активации (E_a), рассчитанные в интервале температур 873–1173 К, обратных величин удельного поляризационного сопротивления ($1/R_p$) и величины R_p при 1073 К электродных материалов на основе РМО– $x\text{Pr}_6\text{O}_{11}$ на воздухе

Состав электрода, x , мас. % Pr_6O_{11}	E_a , эВ (± 0.03 эВ)	R_p , Ом cm^2
20	1.04	6.2
30	0.80	4.1
40	0.87	1.8
50	0.86	0.6

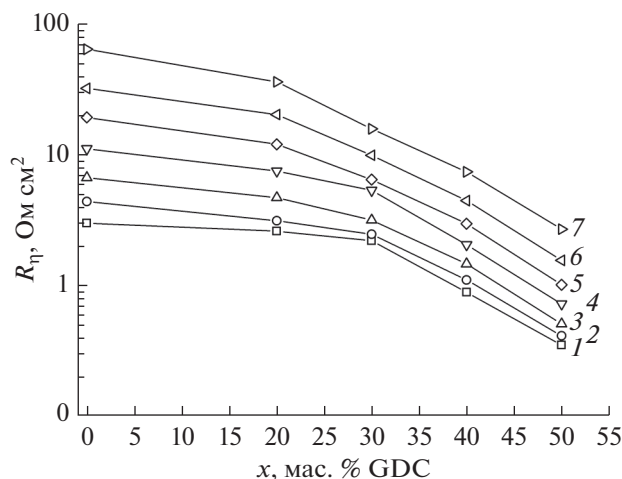


Рис. 7. Зависимость общего поляризационного сопротивления (R_{η}) композитных электродов $\text{PMO}-x\text{Pr}_6\text{O}_{11}$ от содержания Pr_6O_{11} при различных температурах на воздухе, К: (1) 1173; (2) 1133; (3) 1093; (4) 1053; (5) 1013; (6) 973; (7) 928.

ную зависимость R_{η} от состава композитного электрода (рис. 7), можно отметить, что увеличение содержания Pr_6O_{11} способствует градиентному повышению электрохимической активности электрода в реакции восстановления кислорода. При переходе от однофазного РМО к композиту $\text{PMO}-x\text{Pr}_6\text{O}_{11}$ наблюдается значимое снижение величины R_{η} , например, в случае $x = 50$ мас. % Pr_6O_{11} — на порядок величины до 0.6 Ом см^2 при 1073 К (табл. 2). Учитывая также отмеченную выше приемлемую величину КТР данного композита на воздухе, его можно рекомендовать в качестве электродного материала симметричного ТОТЭ.

Сравнение величин поляризационного сопротивления электродов на основе однофазного материала РМО при 1073 К показывает, что в случае восстановительной среды полученная величина R_{η} в несколько раз выше по сравнению с данными для таких перспективных электродных материалов для СТТЭ как $\text{Sr}_2\text{Fe}_{1.5}\text{Mo}_{0.5}\text{O}_6$ (0.21 Ом см^2 [18]) и $\text{La}_2\text{CoTi}_{0.7}\text{Mg}_{0.3}\text{O}_6$ (0.81 Ом см^2 [19]). В случае воздушной атмосферы величины R_{η} для РМО в 2 раза меньше, чем для $\text{La}_2\text{CoTi}_{0.7}\text{Mg}_{0.3}\text{O}_6$, но уступают характеристикам для $\text{Sr}_2\text{Fe}_{1.5}\text{Mo}_{0.5}\text{O}_6$. Однако переход от чистого РМО к композитам $\text{PMO}-x\text{Pr}_6\text{O}_{11}$ обеспечивает достижение близких к $\text{Sr}_2\text{Fe}_{1.5}\text{Mo}_{0.5}\text{O}_6$ величин R_{η} на воздухе.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведена оценка возможности использования РМО в качестве электродного материала

СТТЭ. Исследование электрохимической активности РМО, нанесенного на поверхность твердого электролита GDC методом трафаретной печати, в окислительной и восстановительных средах показало, что величины поляризационного сопротивления электрода РМО при 1073 К на воздухе и в восстановительной атмосфере составили 8.8 и 4.8 Ом см^2 соответственно. Это указывает на возможность использования РМО в качестве электродного материала СТТЭ. Для повышения электрохимической активности РМО в реакции восстановления кислорода рассмотрены варианты использования композитных электродов $\text{PMO}-x\text{GDC}$ и $\text{PMO}-x\text{Pr}_6\text{O}_{11}$. Было показано, что наиболее перспективными с точки зрения достижения высокой электрохимической производительности являются композиты $\text{PMO}-x\text{Pr}_6\text{O}_{11}$. Так, при переходе от однофазного РМО к композиту $\text{PMO}-x\text{Pr}_6\text{O}_{11}$ наблюдается значимое снижение величины R_{η} (в случае $x = 50$ мас. % Pr_6O_{11} — на порядок величины до 0.6 Ом см^2 при 1073 К на воздухе).

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 16-13-10327). Электрохимические измерения выполнялись в рамках темы государственного задания ИПХФ РАН № 0089-2019-0007 (номер государственной регистрации АААА-А19-119061890019-5) и частичной финансовой поддержке РФФИ (грант № 17-08-00831).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Perovskite Oxide for Solid Oxide Fuel Cells* (Ed. T. Ishihara), New York: Springer, 2009, 302 p.
2. Бредихин, С.И., Голодницкий, А.Э., Дрожжин, О.А., Истомина, С.Я., Ковалевский, В.П., Филиппов, С.П. *Стационарные энергетические установки с топливными элементами: материалы, технологии, рынки*. М.: НТФ “Энергопрогресс” Корпорации “ЕЭЭК”, 392 с.
3. Ruiz-Morales, C., Marrero-López, D., Canales-Vázquez, J., and Irvine, J.T.S., Symmetric and reversible solid oxide fuel cell, *RSC Adv.*, 2011, vol. 1, p. 1403.
4. Su, C., Wang, W., Liu, M., Tadó, M.O., and Shao, Z., Progress and Prospects in Symmetrical Solid Oxide Fuel Cells with Two Identical Electrodes, *Adv. Energy Mater.*, 2015, vol. 5, p. 1.
5. Ni, C., Feng, J., Cui, J., Zhou, J., and Ni, J., An n -type oxide $\text{Fe}_{0.5}\text{Mg}_{0.25}\text{Ti}_{0.25}\text{Nb}_{0.9}\text{Mo}_{0.1}\text{O}_{4-\delta}$ for both cathode and anode of a solid oxide fuel cell, *J. Electrochem. Soc.*, 2017, vol. 164, p. F283.

6. Tsai, M., Greenblatt, M., and McCarroll, W.H., Oxide ion conductivity in $\text{Ln}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16+x}$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}; x = 0.5$), *Chem. Mater.*, 1989, vol. 1, p. 253.
7. Voronkova, V.I., Leonidov, I.A., Kharitonova, E.P., Belov, D.A., Patrakeeve, M.V., Leonidova, O.N., and Kozhevnikov, V.L., Oxygen ion and electron conductivity in fluorite-like molybdates $\text{Nd}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16}$ and $\text{Pr}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16}$, *J. Alloys Compounds*, 2014, vol. 615, p. 395.
8. Biendicho, J.J., Playford, H.Y., Rahman, S.M.H., Norberg, S.T., Eriksson, S.G., and Hull, S., The fluorite-like phase $\text{Nd}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16 \pm \delta}$ in the $\text{MoO}_3\text{-Nd}_2\text{O}_3$ system: synthesis, crystal structure, and conducting properties, *Inorg. Chem.*, 2018, vol. 57, p. 7025.
9. Истомин, С.Я., Котова, А.И., Лысков, Н.В., Мазо, Г.Н., Антипов, Е.В. $\text{Pr}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16+\delta}$ – новый анодный материал для твердооксидных топливных элементов, *Журн. неорганической химии*, 2018, Т. 63, С. 1274. [Istomin, S.Ya., Kotova, A.I., Lyskov, N.V., Mazo, G.N., and Antipov, E.V., $\text{Pr}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16+\delta}$: A new anode material for solid oxide fuel cells, *Russ. J. Inorg. Chem.*, 2018, vol. 63, p. 1291.]
10. *High Temperature and Solid Oxide Fuel Cells Fundamentals, Design and Applications* (Ed. S.C. Singhal and K. Kendall), Amsterdam: Elsevier, 2003, 406 p.
11. Kenjo, T., Osawa, S., and Fujikawa, K. High-temperature air cathodes containing ion conductive oxides, *J. Electrochem. Soc.*, 1991, vol. 138, p. 349
12. Kolchina, L.M., Lyskov, N.V., Petukhov, D.I., and Mazo, G.N., Electrochemical characterization of $\text{Pr}_2\text{CuO}_4\text{-Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{1.95}$ composite cathodes for solid oxide fuel cells, *J. Alloys Compd.*, 2014, vol. 605, p. 89.
13. Lyskov, N.V., Kolchina, L.M., Galin, M.Z., and Mazo, G.N., Development of lanthanum-doped praseodymium cuprates as cathode materials for intermediate-temperature solid oxide fuel cells, *Solid State Ionics*, 2018, vol. 319, p. 156.
14. Taguchi, H., Chiba, R., Komatsu, T., Orui, H., Watanabe, K., and Hayashi, K., LNF SOFC cathodes with active layer using Pr_6O_{11} or Pr-doped CeO_2 , *J. Power Sources*, 2013, vol. 241, p. 768.
15. Вшивкова, А.И., Горелов, В.П. Активация кислородной реакции пленкой оксида празеодима на платиновом электроде в контакте с электролитом YSZ, *Электрохимия*. 2016. Т. 52. С. 549. [Vshivkova, A.I. and Gorelov, V.P., Activation of oxygen reaction by praseodymium oxide film on platinum electrode in contact with YSZ electrolyte, *Russ. J. Electrochem.*, 2016, vol. 52, p. 488.]
16. Ding, X., Zhu, W., Hua, G., Li, J., and Wu, Z., Enhanced oxygen reduction activity on surface-decorated perovskite $\text{La}_{0.6}\text{Ni}_{0.4}\text{FeO}_3$ cathode for solid oxide fuel cells, *Electrochim. Acta*, 2015, vol. 163, p. 204.
17. Chiba, R., Taguchi, H., Komatsu, T., Orui, H., Nozawa, K., and Arai, H. High temperature properties of $\text{Ce}_{1-x}\text{Pr}_x\text{O}_{2-\delta}$ as an active layer material for SOFC cathodes, *Solid State Ionics*, 2011, vol. 197, p. 42.
18. Liu, Q., Dong, X., Xiao, G., Zhao, F., and Chen, F., A novel electrode material for symmetrical SOFCs, *Adv. Mater.*, 2010, vol. 22, p. 5478.
19. Mazo, G.N., Lyskov, N.V., Istomin, S.Ya., and Antipov, E.V., Evaluation of $\text{La}_2\text{CoTi}_{0.7}\text{Mg}_{0.3}\text{O}_6$ as an electrode material for a symmetrical SOFC, *J. Electroceram.*, 2018, vol. 40, p. 162.